

T S1/7

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010120987

WPI Acc No: 1995-022238/199503

Washing compsn. contg nonionic surfactants and opt other surfactants -  
builder and PVP, inhibiting transfer of colours between washed textiles

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: NIENHAUS G; SMULDERS E; VOGT G

Number of Countries: 017 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9424249	A1	19941027	WO 94EP1112	A	19940411	199503 B
DE 4312648	A1	19941020	DE 4312648	A	19930419	199503
EP 695340	A1	19960207	EP 94913568	A	19940411	199610
			WO 94EP1112	A	19940411	

Priority Applications (No Type Date): DE 4312648 A 19930419

Cited Patents: EP 203486; EP 582478; WO 9204437

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9424249 A1 G 26 C11D-003/00

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL  
PT SE

EP 695340 A1 G C11D-003/00 Based on patent WO 9424249

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR IT LI NL

DE 4312648 A1 C11D-003/37

Abstract (Basic): WO 9424249 A

A washing compsn. contains (a) more than 8 wt. % and a max. of 45% of nonionic, and opt. anionic, cationic, zwitterionic and/or amphoteric surfactants, with a ratio by wt. of nonionic surfactants: other surfactants above 1:1, and more than 8%, w.r.t the compsn., of alkoxylated fatty alcohols and/or alkoxylated fatty acid alkyl esters, (b) 10-80% of builder, opt. a zeolite, and (c) 0.1-5% of polyvinylpyrrolidone.

ADVANTAGE - The compsn. has high prim. and sec. washing powder, and transfer of colours between washed materials is prevented.

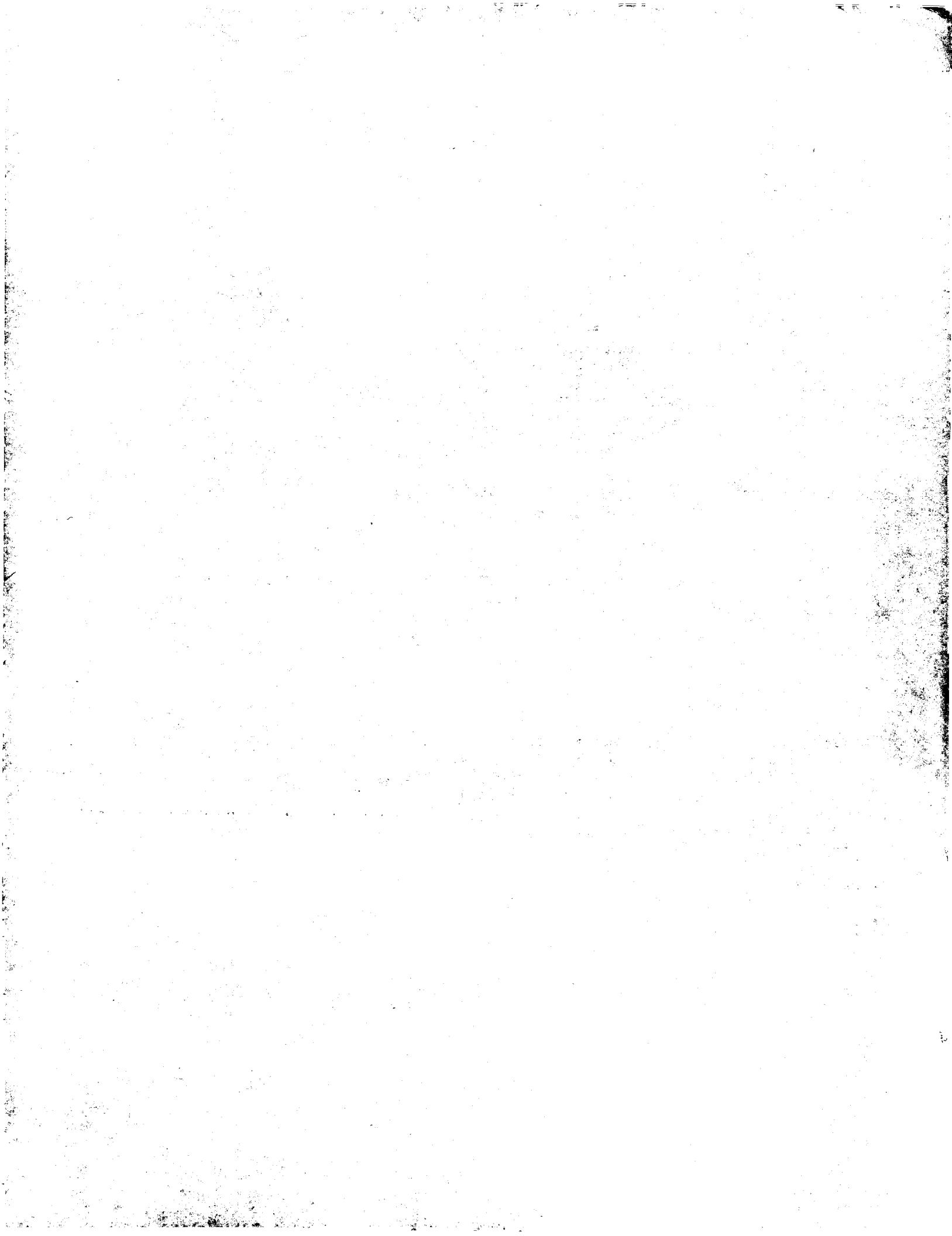
Dwg.0/0

Derwent Class: A97; D16; D25

International Patent Class (Main): C11D-003/37

International Patent Class (Additional): C11D-001/66; C11D-001/72;  
C11D-001/83

?



**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :  <b>C11D 3/00, 3/37, 1/72</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 94/24249</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>27. Oktober 1994 (27.10.94)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP94/01112</b>		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>11. April 1994 (11.04.94)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>P 43 12 648.0 19. April 1993 (19.04.93)</b>		DE	
(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN (DE/DE); D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder: SMULDERS, Eduard; Menzelweg 15, D-40724 Hilden (DE). VOGT, Günther; Brucknerstrasse 13, D-47918 Tönisvorst (DE). NIENHAUS, Gertrud; Huvestrasse 22, D-40589 Düsseldorf (DE).			
<p><b>(54) Title: WASHING AGENTS WHICH INHIBIT DYE TRANSFER</b></p> <p><b>(54) Bezeichnung: WASCHMITTEL MIT FARBÜBERTRAGUNGSHINHIBIERENDEN EIGENSCHAFTEN</b></p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>Described are washing agents containing non-ionic surfactants, builders and polyvinyl pyrrolidone and which exhibit high primary and secondary washing power. The washing agents contain (a) more than 8 % by wt. and up to a maximum of 45 % by wt. of non-ionic and optionally inorganic, cationic, zwitterionic and/or amphoteric surfactants, the ratio by weight of the non-ionic surfactants to the sum of the other surfactants being greater than 1:1 and the content of alkoxylated fatty alcohols and/or alkoxylated fatty-acid alkyl esters being greater than 8 % by wt. relative to the agent, (b) 10 to 80 % by wt. of builders and (c) 0.1 to 5 % by wt. of polyvinyl pyrrolidone.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Waschmittel, welche nichtionische Tenside, Buildersubstanzen und Polyvinylpyrrolidon enthalten, weisen ein hohes Primär- und Sekundärwaschvermögen auf, wenn sie a) mehr als 8 Gew.-% und maximal 45 Gew.-% nichtionische und gegebenenfalls anionische, kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside, wobei das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside zu der Summe der übrigen Tenside oberhalb von 1:1 liegt und der Gehalt an alkoxylierten Fetalkoholen und/oder alkoxylierten Fettsäurealkylestern mehr als 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt, b) 10 bis 80 Gew.-% Buildersubstanzen und c) 0,1 bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthalten.</p>			

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Waschmittel mit farbübertragungsinhibierenden Eigenschaften"

Die Erfindung betrifft ein Waschmittel mit einem Gehalt an Polyvinylpyrrolidon, das die Übertragung von abgelösten Farbstoffen während der Wäsche auf andere mitgewaschene Textilien verhindert.

Beim gleichzeitigen Waschen von gefärbten Textilien oder Textilpartien mit ungefärbten oder hellfarbigen Textilien oder Textilpartien wird häufig beobachtet, daß von den stärker gefärbten Textilien oder Textilpartien Farbstoff auf die ungefärbten oder hellfarbigen Textilien oder Textilpartien übertragen wird und dadurch der ursprüngliche Farbton verändert wird. In gleicher Weise gilt dies auch für die Übertragung von optischen Aufhellern, mit denen Textilien häufig vom Hersteller her oder durch das Waschen mit aufhellerhaltigen Waschmitteln ausgerüstet sind. Diese unerwünschte Übertragung von Farbstoffen bzw. optischen Aufhellern zu verhindern oder zu verringern ist Gegenstand zahlreicher Patentanmeldungen. Ein für die gewünschte Verhinderung der Verfärbung gut geeignetes Mittel ist Polyvinylpyrrolidon (PVP). Ein Beispiel für Patentanmeldungen, in denen PVP alleine oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen in Waschmitteln beschrieben wird, ist die deutsche Patentanmeldung 22 32 353. Dabei ist es wesentlich, daß das Waschmittel mit einem Zusatz von PVP im wesentlichen frei von Aniontensiden ist. Auch die Anwesenheit von starken Elektrolyten verringert nach der Offenbarung der deutschen Patentanmeldung 35 19 012 die farbübertragungsinhibierende Wirkung von PVP. Sowohl relativ hohe Mengen an Aniontensiden als auch an Elektrolyten weisen hingegen die PVP-haltigen Mittel in der europäischen Patentanmeldung 262 897 auf. Dabei ist es wesentlich, daß die eingesetzten nichtionischen Tenside bzw. ihre Mischung einen HLB-Wert von maximal 10,5 aufweisen. In der internationalen Patentanmeldung WO-A-92/18597 werden aniontensidhaltige und elektrolythaltige Mittel beschrieben, welche PVP mit einer niedrigen relativen Molekülmasse zwischen 5000 und 22000 enthalten, während in der internationalen Anmeldung WO-A-92/18598 zur Unterstützung der farbübertragungsinhibierenden Wirkung des PVP zusätzlich Cellulase eingesetzt wird. Dabei werden in den jüngeren Anmeldungen zur Anhebung der Primärwaschleistung mehr Aniontenside als Niotenside eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Aniontenside zu PVP üblicherweise mindestens 3:1, beispielsweise im Bereich von 4:1 bis

- 2 -

16:1 oder weit darüber liegt. Gemäß der älteren genannten Veröffentlichung wird durch die relativ hohen Mengen an Aniontensiden jedoch eine verringerte Wirkung des PVP in Kauf genommen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Mittel bereitzustellen, das den Anforderungen an moderne Waschmittel bezüglich des Primär- und des Sekundärwaschvermögens genügt und trotzdem hervorragende farbübertragungsinhibierende Leistungen aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Waschmittel, enthaltend nichtionische Tenside, Buildersubstanzen sowie Polyvinylpyrrolidon, wobei das Mittel

- a) insgesamt mehr als 8 Gew.-% und maximal 45 Gew.-% nichtionische und gegebenenfalls anionische, kationische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside, wobei das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside zu der Summe der übrigen Tenside oberhalb von 1:1 liegt und der Gehalt an alkoxylierten Fettalkoholen und/oder alkoxylierten Fettsäurealkylestern mehr als 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt,
- b) 10 bis 80 Gew.-% Buildersubstanzen und
- c) 0,1 bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthält.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in fester oder flüssiger bis pastöser Form vorliegen. Insbesondere sind jedoch pulverförmige bis granulare Mittel bevorzugt. Durch die spezielle Rezeptur der Mittel, die aus relativ hohen Mengen Niotensid bei relativ niedrigen Mengen Aniontensid, wobei auch aniontensidfreie Rezepturen möglich sind, in Kombination mit bestimmten Buildersubstanzen aufgebaut sind, weisen die Mittel nicht nur eine sehr hohe Primär- und Sekundärwaschleistung, sondern in Kombination mit PVP auch eine Farbübertragungsinhibierung auf, die der Farbübertragungsinhibierungsleistung der Mittel des Standes der Technik überlegen ist.

Die nichtionischen Tenside, die falls gewünscht mit anionischen, kationischen, zwitterionischen und/oder amphoteren Tensiden kombiniert eingesetzt werden, sind vorzugsweise wenigstens in Mengen von 9 Gew.-% in den Mitteln enthalten. Insbesondere sind Mittel bevorzugt, die 9 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten.

- 3 -

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhaftweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fett säuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP-A-58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Mittel enthalten alkoxylierte Fettsäurealkylester vorzugsweise in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 5 bis 20 Gew.-%. Dabei sind Mischungen aus ethoxylierten Fettalkoholen und alkoxylierten Fettsäurealkylestern im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3 besonders bevorzugt.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären ge-

- 4 -

radkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Der Gehalt der Mittel an Alkylglykosiden beträgt im allgemeinen etwa 0 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole und der alkoxylierten Fettsäurealkylester, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

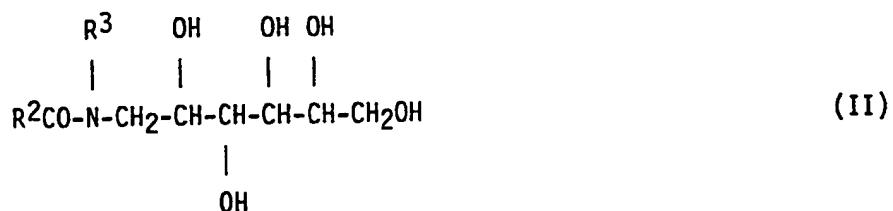
Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der  $R^2CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^3$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $[Z]$  für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Polyhydroxyfettsäureamide stellen daher Fett-

- 5 -

säure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (II) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Polyhydroxyfettsäureamide Fettsäure- N-alkylglucamide der Formel (II) eingesetzt, in der  $R^3$  für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und  $R^2CO$  für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Eru-  
casäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (II), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder  $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 8 Gew.-% anionische Tenside, wobei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und/ oder der Sulfate bevorzugt sind.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise  $C_9-C_{13}$ -Alkybenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}-C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12}-C_{18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Die Sulfonatgruppe ist dabei über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate über-

- 6 -

wiegen. Geeignet sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfovetsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Esterspaltung der  $\alpha$ -Sulfovetsäurealkylester erhältlichen  $\alpha$ -Sulfovetsäuren bzw. ihre Di-Salze. Die Mono-Salze der  $\alpha$ -Sulfovetsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wässrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an. Der Disalz-Gehalt solcher Tenside liegt üblicherweise unter 50 Gew.-% des Aniontensidgemisches, beispielsweise bis etwa 30 Gew.-%. Im Rahmen dieser Erfindung werden die bezüglich der  $\alpha$ -Sulfovetsäurealkylester angegebenen Mengen immer als Summe der Mengen des  $\alpha$ -Sulfovetsäurealkylester-Monosalzes und des entsprechenden  $\alpha$ -Sulfovetsäure-Disalzes verstanden. Auch Mischungen von Mono-Salzen und Di-Salzen mit weiteren Tensiden, beispielsweise mit Alkylbenzolsulfonat oder Alkylsulfaten, sind bevorzugt.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härtten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch

- 7 -

Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/9009 angegeben ist.

Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit  $\alpha$ -ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von gesättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der  $\alpha$ -sulfonierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alkoholsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alkoholsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkoholsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> Fettalkoholsulfaten und insbesondere Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholsulfaten oder C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkoholsulfaten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkoholsulfate, sondern auch ungesättigte Alkoholsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von

- 8 -

vorzugsweise C<sub>16</sub> bis C<sub>22</sub> eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C<sub>16</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C<sub>18</sub> bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse gesättigter Alkoholsulfate zu ungesättigten Alkoholsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen eingesetzt.

Der Gehalt der Mittel an gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholsulfaten, die gegebenenfalls ethoxyliert sind, beträgt vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.

Bevorzugte Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Bevorzugte Aniontensid-Mischungen enthalten Kombinationen aus Alkoholsulfaten, insbesondere Mischungen aus gesättigten und ungesättigten Fettal-

- 9 -

koholsulfatèn, und Alkylbenzolsulfonaten, sulfierte Fettsäureglycerin-estern und/oder  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern. Insbesondere sind hierbei Mischungen bevorzugt, die als anionische Tenside Alkoholsulfate und Alkylbenzolsulfonate oder Alkoholsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester enthalten.

Als weitere Bestandteile kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 6 Gew.-%, in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Vorteilhafterweise enthalten die Mittel mindestens 10 Gew.-% Tenside, wobei Mittel mit einem Gehalt von 10 bis 25 Gew.-% an nichtionischen Tensiden und gegebenenfalls weiteren vorhandenen Tensiden, insbesondere Anionentensiden unter Bevorzugung der gegebenenfalls ethoxylierten gesättigten und/oder ungesättigten Alkoholsulfate, bevorzugt sind.

Zusätzlich können auch sogenannte Waschkraftverstärker, die aus der Literatur bekannt sind, beispielsweise 1,2-Alkandiole, ethoxylierte Alkylamine wie Kokosamin mit 2 EO und/oder quartäre Ammoniumhalogenide wie Trialkylmethyl-ammoniumchlorid eingesetzt werden.

Ein weiteres wesentliches Merkmal ist durch den Gehalt an Buildersubstanzen gegeben, welche anorganischer und/oder organischer Natur sind. Hierbei sind anorganische Buildersubstanzen wie Phosphate, Zeolithe und Schichtsilikate, insbesondere aber Zeolithe und Schichtsilikate bevorzugt. In einer

- 10 -

bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen jedoch sowohl anorganische als auch organische Buildersubstanzen in den Mitteln vor.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel (III) NaMSi<sub>x</sub>O<sub>2x+1</sub>·yH<sub>2</sub>O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (III) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·yH<sub>2</sub>O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Der Gehalt der Mittel an wasserhaltigem Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilikaten beträgt vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, wobei der Einsatz von Zeolith oder von Zeolith und kristallinen Schichtsilikaten im Gewichtsverhältnis 4:1 bis 1:2, vorteilhafterweise von 3:1 bis 1:1, insbesondere bevorzugt ist.

- 11 -

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Ihr Gehalt in den Mitteln beträgt vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%. Dabei sind neben zeolithhaltigen Mitteln auch zeolithfreie Mittel bevorzugt, die als Gerüststoffe kristalline Schichtsilikate und Polycarboxylate, insbesondere Citrat, sowie gegebenenfalls Alkalicarbonate enthalten.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerne Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerne der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere sind auch polymere Polycarboxylate bevorzugt, die biologisch abbaubar sind. Hierzu zählen beispielsweise Terpolymere, die in den älteren deutschen Patentanmeldungen P 42 21 381.9 und P 43 00 722.4 beschrieben werden. Der Gehalt der polymeren Polycarboxylate und insbesondere der biologisch abbaubaren Terpolymere beträgt vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-%.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

- 12 -

Die eingesetzten Polyvinylpyrrolidone besitzen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 5000 und 100000, wobei die niedermolekularen Polyvinylpyrrolidone mit relativen Molekülmassen zwischen 15000 und 50000 bevorzugt sind.

Insbesondere ist es bevorzugt, daß PVP in Mengen von 0,1 bis 4 Gew.-%, vorteilhafterweise von 0,2 bis 2 Gew.-% eingesetzt wird. Dabei enthalten die Mittel vorteilhafterweise gesättigte Fettalkoholsulfate und Polyvinylpyrrolidon, vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 15 : 1 bis 3 : 1. Es sind jedoch auch Verhältnisse kleiner 3 : 1, beispielsweise von 2 : 1 bis 1 : 1 möglich.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an amorphem Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Vergrauungsinhibitoren, Schaum inhibitoren, Salze von Polyphosphonsäuren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, geringe Mengen an neutralen Füllsalzen sowie Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perglanzmittel enthalten. Ebenfalls können die Mittel fakultativ Bleichmittel, Peroxy-Bleichmittel und/oder übliche Fotobleichmittel, enthalten. Dabei wurde festgestellt, daß Mittel insbesondere mit Gehalten an Bleichmittel bis beispielsweise etwa 10 Gew.-% Vorteile bezüglich des Primärwaschvermögens aufweisen, ohne daß die Leistung des Farübertragungsinhibitors negativ beeinflußt wird. Insbesondere ist dabei der Einsatz von Peroxybleichmitteln wie Perborattetrahydrat, Perboratmonohydrat und Percarbonat gegebenenfalls in Kombination mit üblichen Bleichaktivatoren wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin bevorzugt.

- 13 -

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kiesel- säure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykol-terephthalaten.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche

- 14 -

Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, eingesetzt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus latus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Amylase, von besonderem Interesse. Auch (Per-)Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis etwa 2 Gew.-% betragen. Als Stabilisatoren kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $H_3BO_3$ ), der Metaborsäure ( $HBO_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $H_2B_4O_7$ ).

Das Schüttgewicht der bevorzugten granularen Mittel beträgt im allgemeinen 300 bis 1100 g/l, insbesondere 500 bis 1000 g/l. Ihre Herstellung kann nach jedem der bekannten Verfahren wie Mischen, Sprühtrocknung, Granulieren und Extrudieren erfolgen, wobei jedoch Sprühtrocknungsverfahren aufgrund des bekannten pluming-Verhaltens der nichtionischen ethoxylierten Alkohole weniger bevorzugt sind. Geeignet sind insbesondere auch solche Verfahren, in denen mehrere Teilkomponenten, beispielsweise sprühgetrock-

- 15 -

nete Komponenten und granulierte und/oder extrudierte Komponenten miteinander vermischt werden. Dabei ist es auch möglich, daß sprühgetrocknete oder granulierte Komponenten nachträglich in der Aufbereitung beispielsweise mit nichtionischen Tensiden, insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, nach den üblichen Verfahren beaufschlagt werden. Ebenso ist es möglich und kann in Abhängigkeit von der Rezeptur von Vorteil sein, wenn einzelne Bestandteile des Mittels, beispielsweise Carbonate, Citrat bzw. Citronensäure oder andere Polycarboxylate bzw. Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate Zeolith und/oder Schichtsilikate, die gegebenenfalls kristallin sein können, nachträglich zu sprühgetrockneten, granulierten und/oder extrudierten Komponenten, die gegebenenfalls mit nichtionischen Tensiden und/oder anderen bei der Verarbeitungstemperatur flüssigen bis wachsartigen Inhaltsstoffen beaufschlagt sind, hinzugemischt werden. Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von Teilkomponenten des Mittels oder des gesamten Mittels zur Reduzierung der Klebrigkeit der an Niotensiden reichen Granulate und/oder zu ihrer verbesserten Löslichkeit nachträglich behandelt wird. Geeignete Oberflächenmodifizierer sind dabei aus dem Stand der Technik bekannt. Neben weiteren geeigneten sind dabei feinteilige Zeolithe, Kiesel säuren, amorphe Silikate, Fettsäuren oder Fettsäuresalze, beispielsweise Calciumstearat, besonders bevorzugt.

- 16 -  
Beispiele

Das Vergleichsbeispiel V, das ein Mittel des Standes der Technik darstellt, wurde durch Sprühtrocknung hergestellt, wobei die Enzyme und das Entschäumer-Granulat nachträglich zugemischt wurden. Die erfindungsgemäßen Mittel M1 bis M7 wurden größtenteils durch Sprühtrocknung hergestellt, wobei die sprühgetrockneten Granulate nachträglich mit ethoxylierten Niotensiden besprührt wurden. Möglich ist auch das Mischen von mindestens 2 sprühgetrockneten Granulaten, von denen eines insbesondere Aniontenside enthält und ein weiteres auf beispielsweise Zeolith basiert, welches eine hohe Aufnahmefähigkeit für flüssige Komponenten besitzt und mit ethoxylierten Fettalkoholen imprägniert ist. Bleichmittel, Enzyme und Entschäumer-Granulate (Paraffin- oder Silikon-Entschäumer) sowie SKS 6(R) (kristallines Disilikat, Handelsprodukt der Fa. Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland) wurden nachträglich zugemischt. Die Zusammensetzung der Mittel ist in Tabelle 1 angegeben.

Das Mittel M1 (0,4 Gew.-% PVP) war bezüglich der Inhibierung der Farbübertragung vergleichbar mit dem Mittel des Standes der Technik V (1,5 Gew.-% PVP). Mittel M2 war dem Mittel V signifikant überlegen. Dieses Ergebnis beruht auf der vergleichenden Untersuchung von 76 bunten Textilien des Marktes.

- 17 -

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Mittel V und M1 bis M7 in Gew.-%

	V	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
C <sub>12</sub> -Alkylbenzolsulfonat	12	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>16-18</sub> -Talgfettalkoholsulfat	-	5	5	-	4	7	2	2
C <sub>12-C<sub>18</sub></sub> -Fettalkohol mit 4 bis 5 EO	5	15	15	18	17	14	15	15
C <sub>16-C<sub>18</sub></sub> -Fettalkohol mit 5 EO	1	2	2	2,5	2,5	2	2	2
C <sub>12-C<sub>18</sub></sub> -Natriumfettsäureseife	-	3	3	4	3	4	3	4
Natriumcarbonat	6	5	5	8	10	11	-	-
Citrat	15	9	8	8	-	-	16	14
Zeolith NaA (wasserfreie Aktivsubstanz)	35	36	35	30	25	25	-	-
SKS 6(R)	-	-	-	-	10	8	35	28
Bentonit	-	-	-	-	-	5	-	8
copolymere Polycarboxylate (Sokalan CP5(R), Handelsprodukt der BASF, Bundesrepublik Deutschland)	4,5	3	3	4	4	3,5	3	5
Sokalan DCS(R) (Dicarbonsäuresalze, Handelsprodukt der BASF)	-	2	2	-	2	-	-	3
Natriumsilikat, amorph Na <sub>2</sub> O:SiO <sub>2</sub> 1:2,0	4	4	4	3	2	3	7	6
Perboratmonohydrat	-	-	-	-	8	5	-	-

Fortsetzung der Tabelle 1:

	V	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Protease	0,5	0,2	0,5	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2
Lipase	0,2	0,2	0,2	0,1	-	0,3	0,2	0,2
Cellulase	-	0,2	-	0,2	0,3	0,1	0,2	1,0
Amylase	-	0,1	-	0,1	-	0,1	0,2	-
Polyvinylpyrrolidon (PVP) relative Molekülmasse 40 000	1,5	0,4	1,5	0,5	1	0,8	1,0	2,0
Natriumsulfat	1	1	2	6	-	2	8	4
Wasser und Salze aus Lösungen	-----	-----	-----	- Rest	-----	-----	-----	-----

Patentansprüche

1. Waschmittel, enthaltend nichtionische Tenside, Buildersubstanzen sowie Polyvinylpyrrolidon, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel insgesamt
  - a) mehr als 8 Gew.-% und maximal 45 Gew.-% nichtionische und gegebenenfalls anionische, kationische, zwitterionische und/oder amphoter Tenside, wobei das Gewichtsverhältnis nichtionische Tenside zu der Summe der übrigen Tenside oberhalb von 1:1 liegt und der Gehalt an alkoxylierten Fettalkoholen und/oder alkoxylierten Fettsäurealkylestern mehr als 8 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, beträgt,
  - b) 10 bis 80 Gew.-% Buildersubstanzen und
  - c) 0,1 bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 9 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside, vorzugsweise ethoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole und/oder alkoxylierte Fettsäurealkylester, und 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-% Aniontenside enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 5 Gew.-% gesättigte und/oder ungesättigte Fettalkoholsulfate, die gegebenenfalls ethoxyliert sind, enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es alkoxylierte Fettsäurealkylester in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% enthält, wobei insbesondere Mittel bevorzugt sind, welche Mischungen aus ethoxylierten Fettalkoholen und alkoxylierten Fettsäurealkylestern im Gewichtsverhältnis 3:1 bis 1:3 aufweisen.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Buildersubstanzen 20 bis 60 Gew.-% wasserhaltigen Zeolith und/oder kristalline Schichtsilikate enthält, wobei der Einsatz von Zeolith oder von Zeolith und kristallinen Schichtsilikaten im Gewichtsverhältnis 4:1 bis 1:2, vorteilhafterweise von 3:1 bis 1:1, insbesondere bevorzugt ist.

- 20 -

6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 20 Gew.-% Salze von Polycarbonsäuren, insbesondere Salze der Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, von Zuckersäuren und Mischungen aus diesen, enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 5 Gew.-% Cellulase oder eine Enzym-Mischung aus Cellulasen und einem oder mehreren Enzymen aus der Gruppe der Proteasen, Lipasen, Amylasen und (Per-)Oxidasen enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 10 Gew.-% Peroxybleichmittel, vorzugsweise Perborat oder Percarbonat enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht von 300 bis 1100 g/l und vorzugsweise von 500 bis 1000 g/l aufweist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No	PCT/EP 94/01112
-----------------------	-----------------

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 5	C11D3/00	C11D3/37
C11D1/72		

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
---

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,92 04437 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19 March 1992 see page 1, paragraph 3 - page 7, paragraph 1 ---	1,2,5,7
X	EP,A,0 203 486 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3 December 1986 cited in the application see column 2, line 1 - column 8, line 22; example 1 ---	1,5,7
P,X	EP,A,0 582 478 (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 9 February 1994 see page 2, line 44 - page 6, line 29 -----	1,2,6-8, 10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

- "&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

30 June 1994

Date of mailing of the international search report

22.07.94

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Doolan, G

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int.	lational Application No
PCT/EP 94/01112	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9204437	19-03-92	DE-A-	4027832	05-03-92
		EP-A-	0545975	16-06-93
		JP-T-	6500347	13-01-94
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0203486	03-12-86	DE-A-	3519012	27-11-86
		DE-A-	3686737	22-10-92
		JP-A-	61276898	06-12-86
		US-A-	4756849	12-07-88
-----	-----	-----	-----	-----
EP-A-0582478	09-02-94	AU-B-	4197793	10-02-94
		CA-A-	2101289	08-02-94
		GB-A-	2269361	09-02-94
-----	-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/01112

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 5 C11D3/00 C11D3/37 C11D1/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,92 04437 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 19. März 1992 siehe Seite 1, Absatz 3 - Seite 7, Absatz 1 ---	1,2,5,7
X	EP,A,0 203 486 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 3. Dezember 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 8, Zeile 22; Beispiel 1 ---	1,5,7
P,X	EP,A,0 582 478 (COLGATE-PALMOLIVE COMPANY) 9. Februar 1994 siehe Seite 2, Zeile 44 - Seite 6, Zeile 29 -----	1,2,6-8, 10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Z' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. Juni 1994

22.07.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Doolan, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

		Internationales Aktenzeichen	
		PCT/EP 94/01112	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9204437	19-03-92	DE-A- 4027832 EP-A- 0545975 JP-T- 6500347	05-03-92 16-06-93 13-01-94
EP-A-0203486	03-12-86	DE-A- 3519012 DE-A- 3686737 JP-A- 61276898 US-A- 4756849	27-11-86 22-10-92 06-12-86 12-07-88
EP-A-0582478	09-02-94	AU-B- 4197793 CA-A- 2101289 GB-A- 2269361	10-02-94 08-02-94 09-02-94